



(2,000円)

特許

願 A7 後記号なし

昭和 49 年 10 月 16 日

特許庁長官殿

発明の名称

不飽和ポリエステル樹脂の製造法

発明者

茨城県日立市茨町4丁目13番1号

日立化成工業株式会社 山崎工場内

増田 舜 治 (他2名)

特許出願人

郵便番号 100

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

日立化成工業株式会社

代表者 藤久保三四郎

代理人

郵便番号 100

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 株式会社日立製作所内

電話 東京 270-2111 (代表)

添附書類の目録

(1) 明細書 1通

(3) 委任状 1通

(4) 特許願原本 1通



1行印刷

5字印刷

明 細 書

1. 発明の名称

不飽和ポリエステル樹脂の製造法

2. 特許請求の範囲

不飽和ジカルボン酸無水物とアルキレンオキシドとを活性水素をもつ化合物、開環重合触媒および重合抑制剤の存在下に70~250℃の温度範囲で反応させ、生成した不飽和ポリエステルを共重合可能なビニル基含有単量体に溶解し、不飽和ポリエステル樹脂を製造する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、不飽和ポリエステル樹脂の製造方法に関し、さらに詳しくは活性水素をもつ化合物、開環重合触媒および重合抑制剤の存在下に不飽和ジカルボン酸無水物とアルキレンオキシドとを70~250℃の温度範囲で反応させ、生成した不飽和ポリエステルを共重合可能なビニル基含有単量体に溶解し、不飽和ポリエステル樹脂を製造する方法に関する。

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-95490

④公開日 昭51.(1976) 8.21

②特願昭 49-118225

②出願日 昭49.(1974) 10.16

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

7442 45
6911 45
7342 45

⑤日本分類

26(3)C51
26(5)D13
26(3)A1

⑤Int.Cl²

C08F299/04
C08G 63/58

不飽和ジカルボン酸無水物とアルキレンオキシドとを反応させて不飽和ポリエステルを製造するとき、活性水素をもつ化合物や開環重合触媒の存在下で行なえば、すみやかに反応することとは、従来からよく知られている。

しかし、このようにして造つた不飽和ポリエステルを共重合可能なビニル基含有単量体に溶解して得た不飽和ポリエステル樹脂は、従来不飽和ポリエステル樹脂の工業的製法として用いられている縮合重合法による樹脂の安定性と比べて劣っており、ゲル化し易いという欠点がある。

樹脂の安定性を向上させるためには、重合抑制剤を添加すれば良いことは公知である。しかし、この方法は、樹脂の安定性を向上させる反面樹脂を成形硬化させるときの硬化時間も長くして、成形作業性を悪くするという欠点をもっているため、加熱硬化するものや長い硬化時間でも良いものなど特殊な場合以外には使えない。

そこで、成形作業性など他の諸特性に悪影響

を与えることなく、樹脂の安定性を向上させる方法を見出すべく種々検討した結果、重合抑制剤の存在下に不飽和ジカルボン酸無水物とアルキレンオキシドとを反応させれば初期の目的を完全に満すことを発見し、本発明をなすにいたつた。

本発明を詳細に説明すれば、本発明で用いる不飽和ジカルボン酸無水物とは、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などであり、これらとともに飽和酸無水物である無水フタル酸、無水コハク酸、無水ヘソト酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ハイミツク酸（日立化成工業K.K.製、3,6-エポキシメチレン- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸の商品名）等あるいはそれらの誘導体を使用してもよく、飽和酸無水物の使用量は、全酸無水物量の80モル%以下であればよい。

アルキレンオキシドとしては、一般に
$$\begin{array}{c} R_1CH-CHR_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad O \end{array}$$
 と記されるもので、 R_1 、 R_2 は水素、アリー

ている触媒でよく、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、カドミウム、バリウム、アルミニウム、ジルコニウム、鉛などの金属の無機あるいは、有機酸塩あるいは、ジメチルスルホキシドなどがあり、これらを単独あるいは二種以上の混合物として使用し得る。その使用量は、反応条件により種々異なるが、多くの場合アルキレンオキシド量に対して0.001～1.0モル%の範囲が好ましい。

重合抑制剤としては、ヒドロキノ、2,5-ジターシャリブチルヒドロキノ、カテコール、パラターシャリブチルカテコール、ベンゾキノ、ナフトキノ、ナフテン酸銅、オクチル酸銅などが挙げられ、これらを単独あるいは二種以上を混合して使用し得る。その使用量は全仕込量に対して0.001～0.1重量%の範囲が適当である。

共重合可能なビニル基含有単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、

特開昭51-95490(2)

ル基、アリル基あるいはその誘導体であり、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エピクロロヒドリンなどを包含する。

これらのアルキレンオキシドは、目的により単独で使用するかまたは二種以上の混合物を使用し得る。その使用量は、全酸無水物に対して100～200モル%の範囲が好ましい。

活性水素をもつ化合物としては、酢酸、アクリル酸などの酸類、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、フタル酸などのジカルボン酸類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトールのような多価アルコール類あるいは水など、通常開環重合の開始剤として使用できる化合物が挙げられる。その使用量は、アルキレンオキシド量に対して5～30モル%が適当である。

つぎに開環重合触媒としては、従来使用され

アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、ジアリルフタレートなどが挙げられ、これらを単独あるいは二種以上を混合して使用する。

その使用量は、全仕込量に対して20～120重量%の範囲が好ましい。

つぎに本発明における合成方法について述べる。不飽和ジカルボン酸無水物、活性水素をもつ化合物および重合抑制剤とからなる混合物と共に最初からアルキレンオキシドを仕込んでおいても、あるいは昇温後、連続的または断続的にアルキレンオキシドを仕込み反応させてもよい。これら混合物を仕込み、密閉容器を行なつて系内を窒素雰囲気とした後密閉し、混合物が溶解後攪拌を初める。反応温度は、70～250℃の範囲が好ましく、初めに70～150℃で反応を行ない、その後200～250℃に昇温する方法、70～150℃から150～250℃まで連続的に昇温する方法および初めから150～250℃で反応する方法のいずれも可能

である。

次にいくつかの実施例を挙げて説明する。

実施例1

内容量500 ml、耐圧50 kg/cm²のオートクレーブに無水マレイン酸1.96 g、プロピレンオキシド11.6 g、エチレングリコール2.48 g、オクチル酸亜鉛（金属含有量10%）0.34 gおよびベンゾキノン0.05 gを仕込み、窒素置換後密閉する。50℃から撹拌をしながら120℃まで昇温する。この温度で2時間反応させた後開放し、窒素を吹き込みながら210℃まで昇温して3時間この温度に保つ。生成した不飽和ポリエステルを150 gのステレンに溶解して不飽和ポリエステル樹脂を得た。この樹脂の特性を表1に示した。

比較のため、ベンゾキノン0.05 gを初めに仕込まずに反応させ、不飽和ポリエステルを溶解するステレン中に0.05 gのベンゾキノンを溶解したことを除いては、実施例1と同様に行なつて得た不飽和ポリエステル樹脂の特性を表

無水マレイン酸1.96 g、エチレングリコール0.25 g、オクチル酸カリウム（金属含有量17%）0.1 gおよびベンゾキノン0.5 gを仕込み、窒素置換の後密閉する。

混合物温度が60℃になれば、撹拌を初め、200℃まで昇温する。アルキレンオキシド導入口から1.16 gのプロピレンオキシドを2時間で仕込み、その間反応温度を200～210℃に保つ。その後、釜を開放し、窒素を吹き込みながら210℃に2時間保つたのち170℃に降温し、1.5 gのステレンに溶解して不飽和ポリエステル樹脂を得た。この樹脂の特性を表2に示した。

1に同時に示した。

表 1

		実施例1	比較例
酸 価		27	29
粘 度(25℃,ポアズ)		5.4	5.1
不揮発分(%)		66.0	65.4
安定性(100℃/時間)		10<	2.5
常温硬化特性	ゲル化時間(分)	8.2	8.9
	最小硬化時間(分)	19.7	19.8
	最高発熱温度(℃)	173	170

(1)硬化条件は、樹脂100部、オクチル酸コバルト（金属含有量6%）0.5部、メチルエチルケトンペルオキシド1部。

表1からも明らかなように、安定性以外の特性はほぼ同等であるが、安定性は本発明の方法が極めてすぐれている。

実施例2

内容量500 ml、耐圧25 kg/cm²のアルキレンオキシド導入口を釜底に有する耐圧釜に

表 2

		実施例2
酸 価		24
粘 度(25℃,ポアズ)		5.8
不揮発分(%)		65.9
安定性(100℃/時間)		12
常温硬化特性	ゲル化時間(分)	8.1
	最小硬化時間(分)	19.4
	最高発熱温度(℃)	176

実施例1と実施例2とを比較すれば、合成工程の違いにかかわらず、本発明の方法は、安定性がすぐれていることがわかる。

実施例3

実施例2で使用した耐圧釜に、無水マレイン酸0.98 g、無水フタル酸1.48 g、エチレングリコール0.25 g、オクチル酸カリウム（金属含有量17%）0.1 g、ナフテン酸銅（金属含有量10%）0.03 gおよびヒドロキノン0.3 gを仕込み、窒素置換の後密閉する。

表 3

		実施例 3	比較例
硬 度		2.4	2.3
粘 度 (25℃, ポアズ)		6.3	6.2
不揮発分 (%)		66.5	66.1
安 定 性 (100℃/時間)		9	3
常温硬化 特 性	ゲル化時間(分)	4.3	5.4
	最小硬化時間(分)	15.7	17.1
	最高発熱温度(℃)	15.4	15.2

120℃まで昇温し攪拌を初め、さらに200℃まで昇温した後、1.16kgのプロピレンオキシドを2時間で仕込み、その間反応温度を200～210℃に保つ。その後釜を開放し、窒素を吹き込みながら210℃に2時間保つたのち、170℃まで降温し、1.8kgのステレンに溶解して不飽和ポリエステル樹脂を得た。この樹脂の特性を表3に示した。実施例3に対する比較のため、ナフテン酸酐とヒドロキノンとを初めに仕込まず、ステレンの中に0.03gのナフテン酸酐と0.3gのヒドロキノンを溶解したことを除いて実施例3と同様に行なつて得た不飽和ポリエステル樹脂の特性を表3に同時に示した。

以上、本発明によれば不飽和ジカルボン酸無水物とアルキレンオキシドとを活性水素をもつ化合物および開環重合触媒の存在下に70～250℃の温度範囲で反応させるとき、重合抑制剤を混合物中に共存させることにより、樹脂の諸特性を要えることなく、安定性を著るしく向上させることができる。

代理人 弁理士 薄 田 利 幸

前記以外の発明者

住 所 変 更 届

住 所 茨城県日立市東町4丁目13番1号
日立化成工業株式会社 山崎工場内
氏 名 内 ヶ 崎 功

昭和 年 月 日

特許庁長官 殿

住 所 同 上
氏 名 田 中 久 雄

1. 事件の表示 (特)願昭 49-118225号

2. 住所を変更した者

事件との関係 出願人

旧住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

新住所 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号

名 称(445) 日立化成工業株式会社

代表者 高 木 正

3. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所内

氏 名 (7237) 弁理士 薄 田 利 幸

特 許
第 5